

グラフェンの構造変化に対する環境効果と電子輸送特性

著者	三苫 伸彦
号	56
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	理博第2744号
URL	http://hdl.handle.net/10097/56787

氏名・（本籍）

三 苦 伸 彦

学位の種類

博士（理 学）

学位記番号

理博第2744号

学位授与年月日

平成25年3月27日

学位授与の要件

学位規則第4条第1項該当

研究科，専攻

東北大学大学院理学研究科（博士課程）物理学専攻

学位論文題目

グラフェンの構造変化に対する環境効果と電子輸送特性

論文審査委員

（主査） 教授 平 山 祥 郎

教授 齋 藤 理一郎

教授 高 橋 隆

教授 谷 垣 勝 己

教授 寺 内 正 己

論文目次

第一章：序論

- 1.1. グラフェンとは……………1
- 1.2. 環境効果と本研究の目的……………2
- 1.3. 本論文の構成……………3

第二章：グラフェンの電子輸送特性

- 2.1. グラフェンにおける電子輸送……………7
- 2.2. グラフェンの電子構造とFET……………13
- 2.3. グラフェンFETと拡散的な電子輸送……………24

第三章：グラフェンとRaman分光測定

- 3.1. グラフェンの層数判定……………29
- 3.2. Rayleigh散乱とRaman散乱……………29
- 3.3. Raman分光の古典論……………32
- 3.4. グラフェンから得られるRamanスペクトル……………34
- 3.5. Raman活性なモード……………37
- 3.6. キャリアドーピングとRamanスペクトルのシフト……………39
- 3.7. 化学修飾とRaman Dバンド……………41

第四章：実験手法

- 4.1. キッシュグラファイト……………45
- 4.2. 試料作製……………45

第五章：Raman レーザー光によるグラフェンの構造変化

5.1. 本研究の位置づけ	55
5.2. Raman 分光測定の概要	55
5.3. 基板表面処理が Raman スペクトルに及ぼす影響	57
5.4. Raman スペクトルの時間発展	60
5.5. グラフェン表面で起こる化学反応	64
5.6. キャリアドーピングと化学反応メカニズム	66
5.7. グラフェンの層数による反応性の相違	68
5.8. 金微粒子蒸着による反応性の増大	70

第六章：水中光照射によるグラフェンの構造変化と電子輸送特性への影響

6.1. 水中での光照射	73
6.2. FET 試料の結晶性の評価	75
6.3. 電子輸送特性測定概要	76
6.4. プラズマ処理基板上のグラフェン FET	79
6.5. プラズマ未処理基板上のグラフェン FET	81

第七章：総括

7.1. 本研究で得られた知見	97
7.2. 残された課題と今後の展望	98

謝辞	99
----	----

発表一覧	101
------	-----

論文内容要旨

グラフェンは半世紀以上も昔から理論的な研究成果が蓄積されている物質であるが、実験的に作製されたのは近年になってからである。Novoselov らにより、粘着テープを用いて黒鉛を剥離し、基板上に転写するという非常に単純な手法でグラフェンの作製が可能ことが示されて以降、世界中の研究者が精力的に研究を行っている。グラフェンは炭素原子一個分の厚みしか持たない究極の二次元物質であるため、構成原子が全て周辺環境に曝されており、環境効果によりその電子状態が大きく変調を受けてしまうことは想像に難くない。本研究では環境効果の中でも特に、水および酸素がグラフェンに与える影響について考察を行う。水および酸素は大気中に無尽蔵に存在しており、グラフェンの試料に容易に混入する。そのため、先行研究により得られた結果の理解を深めるためにも本研究を推進する意義は大きい。これまでもグラフェンと水/酸素から成る酸化還元対との間における電荷移動 (物理吸着) についての議論はなされているが、化学結合の生成にまで言及したものは無い。しかしながら水の分解は光照射や電圧印加などにより引き起こされ、化学的に反応性の高いラジカルを生成しうることから、水および酸素が存在する状況においてグラフェン表面を化学修飾することは十分に考えられる。そこで本研究ではグラフェンに対する水

および酸素の物理吸着と化学修飾の度合いの定量的な評価を行うことを目指した。

本研究においてグラフェン周囲の水の存在は非常に重要なパラメータである。水の存在はグラフェンを支持する SiO₂ 基板の表面処理により制御した。第四章にて本研究で行った試料準備の詳細を示す。グラフェンの電子輸送特性を調べるためには電界効果型トランジスタ (Field Effect Transistors: FET) 状に加工する手法がよく用いられるが、この際に試料を電子線描画などにより微細加工しなければならない。微細加工プロセスを経ると SiO₂ 基板表面に有機物汚れが残ってしまうが、これを除去する目的で酸素プラズマによる表面処理は広く行われている。しかしながら、このとき基板の親水性および平坦性は大きく変化してしまう。SiO₂ 基板を酸素プラズマに曝す前後において水の接触角および原子間力顕微鏡による評価を行ったところ、電子線レジスト残渣の除去に伴い基板表面が OH 基で終端され親水性が増大する様子および平坦性が増大する様子を確認した。グラフェンは環境効果を大きく反映する物質であるが、環境効果の一つである支持基板のプラズマ処理の有無によるグラフェンへの影響の差はこれまでにあまり論じられていない。そこで本研究ではプラズマ処理基板 (親水性大、凹凸小) 上のグラフェンと、プラズマ未処理基板 (親水性小、凹凸大) 上のグラフェンを用い、Raman 分光測定および FET 特性測定による評価を行った。

1. レーザー照射により引き起こされる光化学反応 [第五章]

レーザー Raman 分光測定はグラフェンに導入された構造欠陥およびキャリアドーピングを、試料を破壊せずに評価できる手法としてグラフェンの研究では幅広く用いられている。本研究では先に述べたプラズマ処理/未処理基板上のグラフェンに対し約 300 min にわたるレーザー照射を続けた結果、得られたスペクトルの差異に注目した。構造欠陥の有無を判断するには 1340 cm⁻¹ 付近に出現する D バンドに着目する。これは A₁' モードと呼ばれる炭素の六員環の振動モードに由来するとされており、並進対称性があるグラフェンの結晶では禁止されているため、結晶性が高い試料では観測することができない。しかしグラフェン表面が化学修飾されて sp² 結合から sp³ 結合への軌道再混成が起これば並進対称性が破れてしまい、D バンドの出現として観測される。初期状態においてはプラズマ処理/未処理いずれの基板上のグラフェンにおいても D バンドは殆ど観測されなかったものの、300 min 経過後にはプラズマ処理基板上のグラフェンにて大きな D バンドの出現を観測することができた。

明瞭な D バンドの出現はグラフェン周囲に酸素が存在しているとき、水分子の数に比例することがわかった。酸素が単独で存在している状況下 (大気下におけるプラズマ未処理基板上のグラフェン) でレーザー照射を行っても、グラフェンにキャリアドーピングが引き起こされるだけで化学修飾の兆候はほぼ見られない。同様に水が単独で存在する状況 (不活性ガス中におけるプラズマ処理基板上のグラフェン) でも化学修飾は起こらなかった。しかし水および酸素が同時に存在する状況下 (大気下におけるプラズマ処理基板上のグラフェン) では化学修飾が引き起こされる。水および酸素がグラフェン表面に存在する場合には酸化還元対を形成し、 $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$ の平衡状態になると考えられているが、このとき中間生成物として O₂⁻ や OH⁻ などの反応性が高いラジカルが生成される。ここでレーザー照射を行うことにより、ラジカルにエネルギーが供給されてグラフェン表面が化学修飾されることが考えられる。グラフェン表面は O 原子や OH 基などにより修飾されるため、酸化グラファイトと似た構造になることが考えられる。そのため本研究により起こった光化学反応は水分子によりアシストされるグラフェンの酸化と解釈できる。この反応の起こりやすさはプラズマ処理の有無により約 100 倍異なる結果が得られた。また、プラズマ処理基板上のグラフェンに金の微粒子を堆積させた場合は更に 10 倍程度反応性が増大することも見出した。これは金微粒子にレーザー照射した際の表面プラズモンの発生によりグラフェン周囲の電場が増

強され、化学反応性が高まったものと理解できる。

2. 光酸化グラフェンの電子輸送特性における荷電不純物および構造欠陥の寄与 [第六章]

レーザー照射では照射域がグラフェン結晶サイズに比べて小さく、非一様な化学修飾が引き起こされる。この化学修飾がグラフェンの電子輸送特性に与える影響を調査するためにはグラフェン全体を化学修飾する必要があるため、水中に FET を浸漬させて紫外線照射を行ってグラフェン全体を光酸化させた。通常、グラフェン FET ではゲート電圧を掃引した際に、伝導度は波数空間における特異なエネルギー分散関係を反映した V 字型の曲線を描く。伝導度の傾きは電荷担体の易動度を表し、最小値は Dirac 点と呼ばれるが、これらはグラフェンの周囲に存在する荷電不純物や、構造欠陥の導入により大きな影響を受ける。本研究では水中での紫外線照射前後において Dirac 点の正ゲート電圧側へのずれおよび電子・正孔易動度の低下が観測された。このような挙動は荷電不純物が存在する場合に観測することができるが、構造欠陥が導入された場合にも易動度の低下は確認されている。そこで荷電不純物（ここでは主に水）の影響を除去するために試料の真空加熱を行ったところ、Dirac 点が初期状態に近いところまで戻ることを見出した。しかしこのとき、易動度は完全には回復しない。これは水中で紫外線照射を行った際に導入された荷電不純物の影響は取り除かれたが、構造欠陥は依然としてグラフェン中に存在していることを示している。それぞれの寄与は Matthiessen の法則により易動度の逆数の和として表すことができ、実験値より求めることが可能である。また、荷電不純物および構造欠陥の密度は、それぞれ $7.6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ および $5.9 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 程度であると見積もった。これらが易動度を減少させる寄与はそれぞれ同程度であったため、密度の小さな構造欠陥の方が一桁程度強く電荷担体を散乱すると考えられる。

本博士課程の研究では水および酸素が存在する状況下においてグラフェンに対し光照射を行うと酸化が起こることを見出した。これまではレーザー Raman 分光測定は非破壊的な試料評価手法とされていたが、酸素および多量の水が存在する場合においては必ずしもその限りではない。また、FET を水中に浸漬させ紫外線照射を行った場合にもグラフェンの酸化を疑似的に再現することができ、電子輸送特性を変調する様子を示した。

グラフェンの研究を遂行する上で大気中における作業を行う機会は非常に多く、本研究で得られた知見はグラフェンの特性を正しく理解するのに大きく役立つものであり、また、グラフェンへの部分的な光照射を行うことにより選択的修飾などを可能にするため、グラフェンの連続膜上におけるモノリシックな電子素子への展開が期待される。

論文審査の結果の要旨

本論文は、近年大いに注目を浴びているグラフェンという物質に関して、その置かれる環境がグラフェンの構造変化（化学結合の形成）に与える影響について調べたものである。特に、グラフェンの支持基板として広く用いられる SiO_2 上に多く存在する水分子や大気中に遍在する酸素分子といった環境分子の存在下において、光照射に伴いグラフェン表面の酸化が起こることを見出している。グラフェン研究において必須のツールである Raman 散乱分光測定はグラフェンへのレーザー光照射を伴うため、本論文で得られた知見は多くのグラフェン研究者にとって有意義なものと認められる。更に、環境分子が電子輸送特性に及ぼす寄与として、構造変化を伴う散乱（構造欠陥）と伴わない散乱（荷電不純物）があるが、電界効果型トランジスタの作製と評価により、それらの切り分けにも成功している。

本論文は、7つの章から成る。第一章では序論として本研究の背景及び目的について述べている。第二章及び第三章では本研究で評価手法として用いる2つの手法、即ち、電界効果型トランジスタ特性や Raman 散乱分光スペクトルからどういう情報が得られるかをそれぞれ説明している。特に、グラフェンの置かれている環境の影響について、過去に得られている知見をここでまとめて紹介している。第四章では、本研究での具体的な試料準備方法について述べており、特に、 SiO_2 基板の表面処理の違いにより、グラフェン支持基板上の水分子数が大きく変化し得ることを示している。続く第五章と第六章では、その手法を用いて用意した試料から得られた結果を考察している。まず、第五章では、Raman レーザー光照射によるグラフェン構造変化の発見と、構造変化進行に伴う Raman 散乱スペクトルの時間発展を調査するとともに、構造変化の要因について議論している。続いて第六章では、電子輸送特性評価のために水中光照射により構造変化を引き起こしたグラフェン電界効果型トランジスタを用意し、環境分子による電子散乱効果を詳細に検討している。そして、第七章では、総括として以上で得られた結果についてまとめ、今後の課題及び展望について述べている。

以上の内容は、自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。したがって、三苦伸彦提出の博士論文は、博士（理学）の学位論文として合格と認める。